

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

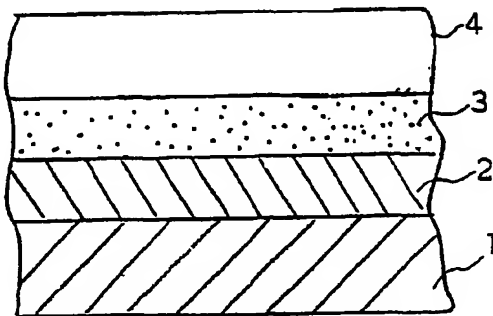
(10) 国際公開番号
WO 03/076183 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08, (72) 発明者; および
B65D 1/00, C23C 22/00, 28/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松林 宏 (MAT-SUBAYASHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒230-0001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社技術本部内 Kanagawa (JP). 市之瀬 省三 (ICHINOSE, Shozo) [JP/JP]; 〒230-0001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社技術本部内 Kanagawa (JP). 岩井 隆史 (IWAI, Takashi) [JP/JP]; 〒230-0001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社内 Kanagawa (JP). 伊福 威人 (IFUKU, Takehito) [JP/JP]; 〒230-0047 神奈川県横浜市鶴見区下野谷町 1-8 東洋製罐株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02671
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-64114 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP
特願2002-64127 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.

[続葉有]

(54) Title: RESIN COATED STEEL SHEET AND CAN FORMED BY PRESSING THE SAME

(54) 発明の名称: 樹脂被覆鋼板及びこれを用いて成るプレス成形缶



(57) Abstract: A resin-coated steel sheet which comprises a steel sheet and, formed on at least one surface thereof in the following order, (i-1) a layer of an alloy of iron with at least one metal selected from among tin, zinc and nickel or (i-2) a tin plating layer having tin in an amount of 0.5/m² or more, (ii) a layer formed by the treatment with a silane coupling agent, and (iii) a thermoplastic polyester resin layer. The resin-coated steel sheet is free of chromium, and also is excellent in working adhesion of an organic resin coating film to a steel sheet base material even when it is formed into a thin sheet by severe working.

(57) 要約:

本発明の樹脂被覆鋼板は、鋼板の少なくとも一方の表面に、鋼板側から順に、(i-1) すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも 1 種の金属と鉄との合金層又は (i-2) すず量が 0.5 g/m² 以上のすずめっき層、(ii) シランカップリング剤処理層、(iii) 熱可塑性ポリエステル樹脂層が形成されて成るものであり、クロムフリーの樹脂被覆鋼板でありながら、過酷な加工により薄肉化された場合においても、鋼板基材と有機樹脂皮膜の加工密着性に優れている。

WO 03/076183 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

樹脂被覆鋼板及びこれを用いて成るプレス成形缶

技術分野

本発明は、樹脂被覆鋼板及びこれを用いて成るプレス成形缶に関し、より詳細には、製造工程で6価クロムが使用されない表面処理鋼板から成り、加工密着性、耐食性に優れ、高腐食性の内容物にも適用可能なプレス成形缶の製造が可能な樹脂被覆鋼板及びプレス成形缶に関する。

技術背景

従来より、缶胴と缶底が一体成形され、缶胴に接合部のない2ピース缶が食品用、飲料用、エアゾール用金属容器等として使用されている。この2ピース缶においては、絞りしごき加工、絞り加工後ストレッチ加工、絞り加工後ストレッチ加工を施し、更にしごき加工を施す（ストレッチアイアニング加工）等、厳しい加工が施されて成形されている。

このような2ピース缶の製造には、鋼板上に樹脂被覆を施した樹脂被覆鋼板が用いられており、特に、下記式

(1) で表わされる比、及び下記式 (2) で表わされる平均板厚減少率が

$$\text{缶高さ (H)} / \text{缶径 (D)} \geq 1 \cdots (1)$$

$$\{ (\text{元板厚 (t}_0\text{)} - \text{缶胴板厚 (t)}) / \text{元板厚 (t}_0\text{)} \} \\ \times 100 \geq 20 \% \cdots (2)$$

となるような過酷な加工により成形される薄肉化缶においては、鋼板基材と樹脂被覆との密着性、加工密着性、加工後の耐食性等の観点から、樹脂被膜で被覆する金属基材として電解クロム酸処理鋼板（ティンフリースチール、以下、TFSという）が広く使用されている。

例えば、特開平 11-140691 号公報には、TFS 上にシラン処理皮膜、熱可塑性樹脂皮膜を設けてなる熱可塑性樹脂被覆鋼板が、厳しい加工が施される用途に適していることが記載されている。

上記 TFS を用いた樹脂被覆鋼板は、前述したように過酷な加工に施された場合にも被覆層の密着性に優れ、加工後の耐食性等にも優れたものであるが、TFS は、鋼板を 6 価クロムを含む処理液中で陰極電解処理し、これを水洗浄することにより製造されるものであり、最終成形品である TFS 表面処理被膜中に 6 価クロムは含まれないものの、有害な 6 価クロムを処理液中に含有するため、環境問題から種々の問題を有している。

すなわち、TFS を用いる場合には、6 価クロム含有処理液の排水及び排気処理等を完全に行い、外部に排出させないことが必須であり、排水処理設備、排気処理設

備、廃棄処理費用等に多額の費用が必要となる。更に、排水処理スラッジの移動や廃棄等についても規制が強くなっていることから、TFS以外の金属基材を用いた樹脂被覆鋼板を用いることによっても、上述した過酷な加工による薄肉化缶を製造することが望まれている。

また、古くからブリキ（すずめっき鋼板）も使用されているが、ブリキはすずめっきを施した後に、重クロム酸溶液中に浸漬或いはこの溶液中で電解することにより化成処理して使用されるのが一般的であり、また、ブリキに予め樹脂被覆を設けることも行われているが、缶高さ（H）／缶径（D） ≥ 1 、板厚減少率が20%以上という厳しい加工に十分耐えることができないという問題がある。

従ってブリキを用いたプレス成形缶では、プレス成形後に塗料を塗布して保護塗膜を形成する必要がある、有機溶剤の廃棄処理や作業環境の悪化等の問題を有していると共に、塗装工程を短縮することも望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、クロムフリーの樹脂被覆鋼板であって、厳しい加工により薄肉化された場合でも被膜の密着性、加工性に優れた樹脂被覆鋼板を提供することである。

本発明の他の目的は、上記樹脂被覆鋼板をプレス成形して成る、耐食性に優れた缶を提供することである。

本発明によれば、鋼板の少なくとも一方の表面に、鋼板側から順に、(i-1)すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金層又は(i-2)すず量が 0.5 g/m^2 以上のすずめっき層、(ii)シランカップリング剤処理層、(iii)熱可塑性ポリエステル樹脂層を設けて成ることを特徴とする樹脂被覆鋼板が提供される。

本発明の樹脂被覆鋼板によれば、

- (1) 合金層が、すず含有合金の場合すず含有量が 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲であること、
- (2) すずめっき層の鋼板側の一部がすず-鉄合金層であること、
- (3) シランカップリング剤処理層のSi量が $0.8 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ の範囲にあること、
- (4) シランカップリング剤処理層が、アミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリング剤溶液を用いて処理生成した層であること、
- (5) シランカップリング剤処理層が、アミノ基及び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランから成る混合溶液で処理生成した層であること、

(6) シランカップリング剤処理層が、有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液で処理した層であること、

(7) 熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚みが $8 \sim 42 \mu\text{m}$ の範囲にあること、

(8) 熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂層であること

(9) 熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂層であること、

(10) 熱可塑性ポリエステル樹脂層がアイオノマー樹脂を含有すること、
が好ましい。

本発明によれば更にまた、上記樹脂被覆鋼板をプレス成形して成る缶が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の樹脂被覆鋼板の一例の断面図である。

図2は、本発明の樹脂被覆鋼板の他の一例を示す図である。

図3は、本発明の樹脂被覆鋼板の他の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

(樹脂被覆鋼板)

本発明の樹脂被覆鋼板は、鋼板の少なくとも一方の表面に、鋼板側から順に、

(i-1) すす，亜鉛，ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金層、

又は

(i-2) すす量が 0.5 g/m^2 以上のすすめつき層、

(ii) シランカップリング剤処理層、

(iii) 熱可塑性ポリエステル樹脂層

が形成されていることが重要な特徴である。

すなわち、本発明の樹脂被覆鋼板は、図1に示す通り、鋼板1、鋼板1の少なくとも一方の面に鋼板側から順に、すす，亜鉛，ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金層2、シランカップリング剤処理層3、熱可塑性ポリエステル樹脂層4が形成されて成る樹脂被覆鋼板、或いは図2に示すように、図1のすす合金層2の代わりに、すすめつき層5から成る樹脂被覆鋼板である。

この樹脂被覆鋼板では、前述した缶高さと缶径の比(上記式(1))及び缶胴部の板厚減少率(上記式(2))が

缶高さ(H) / 缶径(D) $\geq 1 \dots (1)$

{(元板厚(t_0)) - 缶胴板厚(t)) / 元板厚(t_0 .)}

$$\times 100 \geq 20\% \dots (2)$$

となるような過酷な加工により薄肉化された場合や、フレンジ加工やネックイン加工というような厳しい加工に付される場合でも、加工性、被覆層の密着性に優れている。

このため、この樹脂被覆鋼板をプレス成形して成る缶においては、特に加工後の耐食性に優れている。

樹脂被覆鋼板の金属基材として用いられているTFSにおいては、鋼板上に形成された金属クロム層及びクロム水和酸化物層が樹脂被覆との密着性に優れ、耐食性、耐錆性、耐硫化変色性を付与するものであるが、本発明においては、鋼板表面に(i)合金層又はすずめっき層、及び(ii)シランカップリング剤処理層を形成することにより、厳しい加工にも耐え、樹脂被覆との密着性に優れ、耐食性、耐錆性を有することが可能になったのである。

すなわち、耐食性、耐久性に優れる(i)合金層又はすずめっき層に、(ii)シランカップリング剤処理層を組み合わせることで、熱可塑性ポリエステル層とすずめっき層或いは合金層との密着性を高め、厳しい加工にも耐え得る加工性を付与することが可能になるのである。

更に、シランカップリング剤処理層はそれ自体で耐久性及び耐水性を向上させる一方、合金層又はすずめっき層へのガス透過を抑制し、これにより合金層の酸化皮膜或いはすずめっき層のすずの酸化皮膜の形成を抑制する

ため、酸化皮膜の生成・成長による熱可塑性ポリエステル樹脂層の密着性の低下を防止することも可能となるのである。

[合金層]

鋼板の少なくとも一方の表面の最下層として設けられる合金層は、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも１種類以上の金属と鉄を含んで成るものであり、鋼板上にかかる合金層を形成することにより、鋼板自体の耐食性を向上させると共に、シランカップリング剤処理層との組み合わせにより加工密着性を向上させ、更に加工後の耐食性の向上を図ることが可能となるのである。

本発明においては、鉄と共に合金層を構成する合金成分がすず、亜鉛、ニッケルであることも重要である。すなわち、後述する実施例からも明らかなように、合金成分として上記成分以外のコバルトやモリブデンを使用した場合（比較例７及び８）や合金層を設けない場合（比較例９）には、加工密着性に劣り、加工の程度の大きいネックイン部やフランジ部の密着性が悪く、加工部分に腐食を生じて、満足する耐食性を得ることができないのである。

合金層は、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた１種類以上の金属と鉄から成り、すずを含む合金層では、すず含有量が 0.05 g/m^2 より多く 1.5 g/m^2 未満、特に 0.1 g/m^2 以上 1.3 g/m^2 以下、亜鉛又はニッケルを含む合金層では、亜鉛又はニッケル含有量が

0.03 g / m² より多く 1.8 g / m² 未満、特に 0.1 g / m² 以上 1.2 g / m² 以下の範囲で含有されていることが好ましい。

すなわち、鉄と共に合金層を構成する各金属の含有量が上記範囲内にある場合には、上述した缶高さと缶径の比（上記式（1））が1以上及び缶胴部の板厚減少率（上記式（2））が20%以上となるような過酷な加工に付する用途に好適に用いることができ、上記範囲内ではない場合には上記範囲内にある場合に比して加工密着性に劣り、特に厳しい加工を受ける巻締部やネックイン部に腐食を生じてしまい、耐食性に劣っていることが後述する実施例から明らかである（比較例1～6）。

尚、鉄及びすずと共に、ニッケル及び／又は亜鉛を含有する合金層の場合は、合金層が微細化し、更に耐食性が向上するので、すず含有量が上記範囲内にあればよい。

合金層を鋼板表面に形成するには、例えば、すず－鉄合金層を形成するには、鋼板上に所定量のすずめっきを行い、その後すずの融点以上に加熱した後冷却を行うことによって形成する。またすず－鉄－ニッケル合金層を形成するには、鋼板上にニッケルをめっきし、更にすずをめっきし、その後すずの融点以上に加熱し、冷却を行うことにより形成することができる。同様にして、すず－亜鉛－鉄合金層を設けることができる。

[すずめっき層]

鋼板の少なくとも一方の表面に設けられる、すずめっき層は、すず量が 0.5 g/m^2 と以上になるようにめっきされた層であり、鋼板上にすずめっき層を形成することにより、鋼板自体の耐食性を向上させると共に、シランカップリング剤処理層との組み合わせにより加工密着性を向上させ、更に加工後の耐食性の向上を図ることが可能となるのである。

本発明においては、図 3 に示すように、鋼板 1 上に設けるすずめっき層 5 の鋼板側の一部をすず-鉄合金層 5b とすることによってすずめっき層 5a / すず-鉄合金層 5b の二層構成にすることもできる。

すずめっき層を、すずめっき層 / すず-鉄合金層の二層構成に形成するには、鋼板上に所定量のすずめっきを行い、その後すずの融点以上に加熱した後冷却を行うリフロー処理をすることによってすずめっき層の鋼板側の一部を鉄-すず合金層に変化させることができる。合金化は、すずめっき層に含有されるすず量の 5 ~ 50 % であることが望ましい。

このようにすず-鉄合金層を形成することによって、加工密着性が向上すると共に、鋼板自体の耐食性も向上させることが可能になる。

尚、すずめっき層の鋼板側に設けるすず-鉄合金層としては、鉄-すず-ニッケル、鉄-すず-亜鉛等のようにすず-鉄以外の合金成分を含むこともできる。

すずめっき層の厚みは、前述した通り、すず含有量で 0.5 g/m^2 以上、特に $0.5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、特に $0.7 \sim 12 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましい。

すなわち後述する実施例の結果から明らかなように、すず量が 0.5 mg/m^2 以上のすずめっき層が設けられている樹脂被覆鋼板では、加工密着性に優れ、耐食性にも優れているのに対して、すず量が 0.5 mg/m^2 より少ない樹脂被覆鋼板（比較例 23）では、フランジ部において加工密着性に劣り、巻締め部の一部に腐食が生じ、満足する耐食性を得ることができないのである。

すず量が上記範囲より多い場合には、性能面で低下するものではないが、缶用材料として経済的に競争力が低下する。

また、リフロー処理により、鋼板側の一部にすず-鉄合金層を設けた場合にも、リフロー処理前に鋼板上に設けたすずめっき層のすず含有量が上記範囲にあればよい。

[シランカップリング剤処理層]

合金層又はすずめっき層上に形成されるシランカップリング剤処理層は、シランカップリング剤が有する反応基により、合金層又はすずめっき層と熱可塑性ポリエステル樹脂層の密着性を向上させることが可能となる。またシランカップリング剤処理層自体が耐久性と耐水性を向上させる一方、合金層又はすずめっき層へのガス透過を抑制し、これにより合金層又はすずめっき層の酸化皮

膜の形成を抑制するため、酸化皮膜の生成・成長による樹脂被覆層の密着性の低下を防止できる。

シランカップリング剤処理層は、Si量が0.8～18 mg/m²、特に1～15 mg/m²となるように形成されていることが好ましい。すなわち、後述する実施例に示したように、厳しい加工に付した場合、上記範囲よりもSi量が少ないと上記範囲内にある場合に比して加工密着性に劣り、満足し得る耐食性を得ることができず（比較例2及び24）、また上記範囲よりもSi量が多くても未反応のシランカップリング剤が自己縮合するため満足し得る加工密着性、耐食性を得ることができない（比較例3及び25）。

シランカップリング剤処理層を形成するシランカップリング剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂と化学結合する反応基と合金層又はすずめっき鋼板と化学結合する反応基を有するものであり、アミノ基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基等の反応基と、メトキシ基、エトキシ基等の加水分解性アルコキシ基を含むオルガノシランから成るものや、メチル基、フェニル基、エポキシ基、メルカプト基等の有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランを使用することができる。

本発明において、好適に用いることができるシランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（ γ -APS）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ γ -GPS）、ビストリメ

トキシシリルプロピルアミノシラン（BTSPA）、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

シランカップリング剤処理層を合金層又はすずめっき層上に形成するには、上述したシランカップリング剤溶液を合金層又はすずめっき層上に塗布、若しくはシランカップリング剤溶液中に合金層又はすずめっき層を形成した鋼板を浸漬し、その後絞りロールで過剰な溶液を除去することにより形成することができる。好適なシランカップリング剤溶液の組み合わせ及び処理の順序は以下の通りである。

- ① アミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリング剤溶液を用いて処理生成する。
- ② アミノ基及び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有したシランから成る混合溶液を用いて処理生成する。
- ③ 有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有したシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液を用いて処理生成する。

[熱可塑性ポリエステル樹脂層]

本発明において、シランカップリング剤処理層上に形成される熱可塑性ポリエステル樹脂層は、保護被膜として表層に形成され、内容物中の芳香成分の吸着が少なく、

腐食成分に対するバリアー性や耐衝撃性にも優れたものである。

このような熱可塑性ポリエステル樹脂層を、予め缶成形前に設けておくことにより、成形後に保護塗膜を形成するための塗装工程が省略され、更に塗料に用いられていた有機溶剤による作業環境の悪化や、廃溶剤処理の必要性というような問題が生じることもないのである。

熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成するポリエステル樹脂は、従来公知のカルボン酸成分とアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂を使用することができ、ホモポリエステルでも、共重合ポリエステルでも、或いはこれらの2種以上のブレンド物であってもよい。

カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、 p - β -オキシエトキシ安息香酸、 p -フェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

またアルコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、トリメチロー

ルプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等を挙げることができる。

本発明においては、従来公知の熱可塑性ポリエステル樹脂の中でも、特にポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂、すなわちカルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸で、アルコール成分の50モル%以上がエチレングリコール成分であるポリエチレンテレフタレート系の共重合ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。好適には、カルボン酸成分としてイソフタル酸を3～18モル%を含有するポリエチレンテレフタレート／イソフタレートを使用できる。

また、鋼板の表面にすず量が 0.5 g/m^2 以上のすずめっき層を設けている場合は、ポリエステル樹脂の融点がすずの融点（ 232°C ）以下になるような共重合比率にしてあることが好ましい。これは、ポリエステル樹脂をすずめっき鋼板上に熱融着により被覆する際にすずの融点以下の温度で被覆することができ、すずめっき鋼板とポリエステル樹脂の密着性を優れたものにするためである。例えば、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂の場合は、イソフタル酸成分を11～18%の範囲にすることにより、ポリエステル樹脂の融点は 232°C 以下にすることができる。

また、ポリエステル樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドすることにより、プレス成形性、すずめっき鋼板との密着性を更に改善することができる。

アイオノマー樹脂のベースポリマーとなる α 、 β -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノメチルエステルなどの炭素数3～8の不飽和カルボン酸を挙げることができ、特にエチレン-（メタ）アクリル酸共重合体等を好適に用いることができる。

中和量は、一般に15～100%、特に20～80%の範囲であり、中和に用いる金属種は亜鉛であることが好ましい。また金属種で中和されていない残余のカルボキシル基の位置は低級アルコールでエステル化されていてもよい。

アイオノマー樹脂は、0.1～50g/10分、特に0.3～20/10分のメルトフローレートを有することが好ましい。

また用いるポリエステル樹脂は、フィルムを形成し得る分子量を有し、オルトクロロフェノール中25℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.6～1.2の範囲にあることが好ましい。

本発明に用いる樹脂被覆鋼板において、熱可塑性ポリエステル樹脂層は、8～42 μ m、特に10～40 μ mの範囲にあることが、合金層又はすずめっき層が形成された鋼板の保護及び加工性とのバランスの点で好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚みが上記範囲より小さい場合は、薄肉化により樹脂層のバリアー性が低下し、

内容物浸透による腐食が発生したり、薄肉化加工時に樹脂層にクラックが入りやすくなり、腐食が発生する確率が高くなる（比較例 16 及び 30）。また、厚みが上記範囲より大きい場合には、樹脂層自体の剛性が高くなり、ネックイン部、巻締部等の厳しい加工を受ける部分において加工密着性が劣るようになる（比較例 17 及び 31）。

熱可塑性ポリエステル樹脂層を合金層又はすずめっき層及びシランカップリング剤処理層が形成された鋼板に形成するには、従来公知の任意の手段を行うことができ、例えば、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、フィルム熱接着法等により行うことができる。

ポリエステルフィルムを用いる場合は、フィルムはターダイ法や、インフレーション製膜法により得ることができる。フィルムとしては、押出したフィルムを急冷した、キャスト成形法による未延伸フィルムであることが、フィルムの歪みがなく、加工性、密着性に優れているので好ましいが、このフィルムを延伸温度で逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造される二軸延伸フィルムを用いることもできる。

本発明においては、上述した通り、無配向のポリエステルフィルム或いは二軸配向ポリエステルの何れを用いることもできるが、鋼板上にすずめっき層を形成する場合には、特に無配向のポリエステルフィルムを用いることが好ましい。

すなわち、無配向（非晶）のポリエステルフィルムを用いることにより、すずめっき層の融点以下の温度で十分な密着力を有するラミネートが可能になり、加熱によるシランカップリング剤処理層の損傷を抑制できるため、シランカップリング剤処理の効果を損なうことなく、優れた加工密着性、耐食性を得ることが可能となる。

[鋼板]

本発明に用いる鋼板は、製缶用に用いられていた従来公知の冷延鋼板等を使用することができ、板厚は0.1～0.4mm程度のものが好ましい。

[樹脂被覆鋼板の層構成]

本発明に用いる樹脂被覆鋼板は、上述した通り、鋼板の少なくとも一方の表面に、合金層又はすずめっき層、シランカップリング剤処理層、熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に設けて成るものであるが、必要により他の層を設けることも可能である。すなわち、缶外面側となる鋼板表面にも内面側と同様に、合金層又はすずめっき層、シランカップリング剤処理層及び熱可塑性ポリエステル樹脂層を設けることは勿論、熱可塑性ポリエステル樹脂層上にホワイトコート層、印刷層等を設けることもできる。

(プレス成形缶)

本発明のプレス成形缶は、上述した樹脂被覆鋼板を、(i)合金層又はすずめっき層、(ii)シランカップリング剤処理層、(iii)熱可塑性ポリエステル樹脂層が形

成された面を内面側として、従来公知の絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工、絞り加工後ストレッチ加工、絞り加工後ストレッチ加工、更にしごき加工（ストレッチアイニング加工）等のプレス成形に付し、更にドーミング加工、トリミング加工、フランジ加工、ネックイン加工等を施すことにより、側面に継ぎ目のないツーピース缶やワンピース缶に成形することができる。

本発明の樹脂被覆鋼板は、特に缶高さ（H）／缶径（D）が1以上、特に1.1～3.0の範囲にあり、缶側壁部の平均板厚減少率 $\{(\text{元板厚}(t_0) - \text{缶胴板厚}(t)) / \text{元板厚}(t_0)\} \times 100$ が20%以上、特に25～70%の厚みとなるように厳しい加工により薄肉化されるプレス成形缶を得る場合に、特に優れた効果を得ることができる。

本発明のプレス缶を製造するに際しては、表面の熱可塑性ポリエステル樹脂層は十分な潤滑性能を付与するものであるが、より潤滑性を高めるために、各種油脂類或いはワックス類等の潤滑剤を少量塗布しておき、固体表面潤滑で前記加工を行うことができる。

実施例

実施例、比較例を通じ、各評価試験は下記のように行った。

1. 加工密着性

樹脂被覆鋼板の両面にワックス系潤滑剤を塗布し、プレスにより直径155mmの円板を打抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを、ストレッチアイニング加工を行いカップ径66mm、カップ高さ128mm、缶側壁部の平均板厚減少率55%のカップを得た。このカップを、常法に従いドーミング成形を行い、215℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネッキング加工、フランジング加工を行って、容量350gの薄肉化缶を得た。この缶について、缶胴部、ネッキング加工部、フランジ加工部について、缶内外面における金属基材と樹脂被覆鋼板の密着状態を目視観察し下記のように評価した。

○：剥離なし、

△：剥離面積1mm²未満、

×：剥離面積1mm²以上

2. 製缶後の金属露出

製缶後、缶に1%塩化ナトリウム水溶液を充填後、エナメルレーターで電極と缶に流れる電流値を測定し、金属露出とした。

3. 実缶試験評価

製缶後、コーラを350g充填し、アルミニウム蓋を巻締した後、37℃で6ヶ月間保存した。

* 溶出鉄量

保存後の内容物中の鉄量と充填前の内容物中の鉄量を原子吸光法により測定し、その差を鉄溶出量とした。試料数は24缶とし、24缶の算術平均値を示した。

* 缶内面状態

保存後、内容物を除去し、缶内面を水洗後に缶内面の腐食状態、変色状態を目視および顕微鏡観察した。

(実施例1)

板厚0.18mm、調質度DR7の冷延鋼板上に片面当たり0.1g/m²の付着量のすずめっき層を両面に施した後、リフロー処理により金属すずを全て鉄-すず合金層に変化させ、次いで γ -APS (γ -アミノプロピルトリメトキシシラン)の3%水溶液中に浸漬し、直ちに絞りロールにより過剰の γ -APS溶液を絞り落として、Si量として5mg/m²のシランカップリング剤処理層をもつ表面処理鋼板を得た。次に、この表面処理鋼板をフィルムの融点より10℃高く加熱し、両面に20 μ m厚の無延伸共重合ポリエステル(テレフタル酸/イソフタル酸(重量比88/12)とエチレングリコールからの共重合ポリエステル(融点228℃))フィルムを、ラミネートロール温度150℃、通板速度150m/分で熱ラミネートし直ちに、水冷することにより、樹脂被覆鋼板を得た。

この樹脂被覆鋼板の両面にワックス系潤滑剤を塗布し、プレスにより直径155mmの円板を打抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを、ストレッチア

イアニング加工を行いカップ径 66 mm、カップ高さ 128 mm、缶側壁部の平均板厚減少率 55% のストレッチイアニングカップを得た。このカップを、常法に従いドローミング成形を行い、215℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネッキング加工、フランジング加工を行って、容量 350 g の薄肉化缶を得た。

次いでコーラを充填し蓋を巻締し、貯蔵経時後の缶内面の状態について調べた。

表 1 に、樹脂被覆鋼板の合金層の組成、合金層中のすず、他の金属量、表面処理の種類、処理厚み、有機被覆材の種類と厚みを、表 2 には実缶試験評価結果を示す。

(実施例 2 ～ 6、比較例 1 ～ 2)

合金層中のすず量を表 1 に示す量に変えた以外は実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 7)

すずめっき前に、予め片面当りニッケルを 0.3 g/m^2 にめっきすること、及び片面当りすずめっき量を 0.6 g/m^2 にすること以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 8)

すずめっき前に、予め片面当り亜鉛を 0.3 g/m^2 にめっきすること、及び片面当りすずめっき量を 0.6

g / m^2 にすること以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 9 ~ 13、比較例 3 ~ 4)

すずめっきの代わりに、表 1 に示すニッケル量を含む鉄-ニッケルめっきを行った以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 14 ~ 18、比較例 5 ~ 6)

すずめっきの代わりに、表 1 に示す亜鉛量を含む亜鉛めっきを行い、リフロー処理により鉄-亜鉛合金めっき層を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 7)

すずめっきの代わりに、コバルトを $0.8 \text{ mg} / \text{m}^2$ 含む鉄-コバルト合金めっきを行う以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 8)

すずめっきの代わりに、モリブデンを $0.8 \text{ mg} / \text{m}^2$ 含む鉄-モリブデン合金めっきを行う以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 9)

片面当り $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$ 付着量のすずめっき層を両面に施した後、リフロー処理を省略し、鉄-すず合金層を生成させないこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 19 ~ 21、比較例 10 ~ 11)

合金層中のすず量を $0.6 \text{ g} / \text{m}^2$ 、表面処理厚みを Si 量として表 1 に示す厚みにした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 22)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% の γ -GPS (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 水エタノール溶液で処理し、 Si 量として $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理被膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 23)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% BTS E (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル) エタン) 水エタノール溶液で処理後、3% γ -APS 水溶液で処理し、合計 Si 量として $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 2 4)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % BTSPS (ビストリメトキシシリルプロピルテトラサルファイド)、3 % γ -APS の混合物の水エタノール溶液で処理し、Si 量として 10 mg / m² の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 1 2)

すず-鉄合金層上の表面処理に、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % テトラエトキシシラン溶液を用いて処理を行い、Si 量 5 mg / m² の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 1 3)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % BTSE (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル)エタン) 水エタノール溶液を用いて処理を行い、Si 量 5 mg / m² の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 1 4)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに電解りん酸処理を行い、P 量として 2.5 mg / m² の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1

と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 15)

すず-鉄合金上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりにりん酸すず処理を行い、P 量として 2.5 mg/m²、Sn 量として 2.5 mg/m² の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 25 ~ 26、比較例 16 ~ 17)

シランカップリング剤として N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを用い、Si 量として 7 mg/m² の処理皮膜を設け、有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの厚みを、表 1 に示す値にした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 27 ~ 28)

有機被覆材としてポリエステルフィルムの種類と厚みを、表 1 に示す値にした以外は、実施例 25 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 18)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、25 μ m 厚のポリプロピレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例

25と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例19)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、25 μ m厚のポリエチレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例25と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例20)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシアクリル系塗料を用い、焼付け後の厚みが10 μ mになるようにロールコートし、200℃で10分間焼付けた以外は、実施例25と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例21)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシフェノール系塗料を用い、焼付け後の厚みが10 μ mになるようにロールコートし、200℃で10分間焼付けた以外は、実施例25と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例22)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、ビニルオルガノゾル系塗料を用い、焼付け後の厚

みが $15\ \mu\text{m}$ になるようにロールコートし、 200°C で 10 分間焼付けた以外は、実施例 25 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(実施例 29)

板厚 $0.18\ \text{mm}$ 、調質度 DR7 の冷延鋼板上に片面当り $0.5\ \text{g}/\text{m}^2$ の付着量のすずめっき層を両面に施した後、次いで γ -APS (γ -アミノプロピルトリメトキシシラン) の 3% 水溶液中に浸漬し、直ちに絞りロールにより過剰の γ -APS 溶液を絞り落として、Si 量として $5\ \text{mg}/\text{m}^2$ のシランカップリング剤処理層をもつ表面処理鋼板を得た。次に、この表面処理鋼板をすずの融点より 7°C 低い 225°C に加熱し、両面に $20\ \mu\text{m}$ 厚の無延伸共重合ポリエステル (テレフタル酸/イソフタル酸 (重量比 88/12) とエチレングリコールからの共重合ポリエステル (融点 228°C)) フィルムを、ラミネートロール温度 150°C 、通板速度 $150\ \text{m}/\text{分}$ で熱ラミネートし直ちに、水冷することにより、樹脂被覆鋼板を得た。この樹脂被覆鋼板の両面にワックス系潤滑剤を塗布し、プレスにより直径 $155\ \text{mm}$ の円板を打抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを、ストレッチアイアニング加工を行いカップ径 $66\ \text{mm}$ 、カップ高さ $128\ \text{mm}$ 、缶側壁部の平均板厚減少率 5% のカップを得た。このカップを、常法に従いドローイング成形を行い、 215°C にて熱処理を行った後、カッ

プを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネッキング加工、フランジング加工を行って、容量350gの薄肉化缶を得た。次いでコーラを充填し、蓋を巻締し、貯蔵経時後の缶内面の状態について調べた。

表3に、樹脂被覆鋼板のすずめっき量、リフロー処理の有無、表面処理の種類、処理厚み、有機被覆材の種類と厚みを、表4には実缶試験評価結果を示す。

(実施例30～33)

片面当りのすずめっき量を表3に示す量に変えたこと、及びすずめっきを両面に施した後、リフロー処理により金属すず層の鋼板側の一部を鉄-すず合金層に変化させたこと、以外は実施例29と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表4に示す。

(実施例34、比較例23)

片面当りのすずめっき量を表3に示す量に変えたこと以外は実施例29と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表4に示す。

(実施例35, 36, 37、比較例24, 25)

S i 量として表3に示すシランカップリング剤処理層を設けた以外は実施例29と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表4に示す。

(実施例38)

すずめっき上の表面処理を、 γ -AP S 水溶液による処理の代わりに3%の γ -GPS (γ -グリシドキシブ

ロピルトリメトキシシラン) 水エタノール溶液で処理した以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 39)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% BTSE (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル) エタン) 水エタノール溶液で処理後、3% γ -APS 水溶液で処理し、合計 Si 量として $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 40)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% BTSPS (ビストリメトキシシリルプロピルテトラサルファイド)、3% APS の混合物の水エタノール溶液で処理し、Si 量として $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 26)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% テトラエトキシシラン溶液を用いて処理を行い、Si 量 $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 27)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% BTSE (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル) エタン) 水エタノール溶液を用いて処理を行い、Si 量 $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 28)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに電解りん酸処理を行い、P 量として $2.5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 29)

すずめっき上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりにりん酸すず処理を行い、P 量として $2.5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 、Sn 量として $2.5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設けた以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 41, 42、比較例 30, 31)

シランカップリング剤として N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを用い、Si 量として $7 \text{ mg} / \text{m}^2$ の処理皮膜を設け、有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの厚みを、表 3 に示す値

にした以外は、実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 43)

有機被覆材としてポリエステルフィルムの種類と厚みを、表 3 に示す値にした以外は、実施例 41 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 44)

有機被覆材として厚み 25 μ m の未延伸ホモ PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムを用いた以外は、実施例 41 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 45)

有機被覆材として厚み 25 μ m の二軸延伸ホモ PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムの種類と厚みを、表 3 に示す値にした以外は、実施例 41 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 32)

有機被覆材として共重合ポリエステルフィルムの代わりに、25 μ m 厚のポリプロピレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例 41 と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 33)

有機被覆材として共重合ポリエステルフィルムの代わりに、 $25\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例 41と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 34)

有機被覆材として共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシアクリル系塗料を用い、焼付け後の厚みが $10\mu\text{m}$ になるようにロールコートし、 200°C で10分間焼付けた以外は、実施例 41と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 35)

有機被覆材として共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシフェノール系塗料を用い、焼付け後の厚みが $10\mu\text{m}$ になるようにロールコートし、 200°C で10分間焼付けた以外は、実施例 41と同様にして樹脂被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 36)

有機被覆材として共重合ポリエステルフィルムの代わりに、ビニルオルガノゾル系塗料を用い、焼付け後の厚みが $15\mu\text{m}$ になるようにロールコートし、 200°C で10分間焼付けた以外は、実施例 41と同様にして樹脂

被覆鋼板の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 46)

片面あたりのすずめっき量を表 3 に示す量に変えたこと、及びすずめっきを両面に施した後、リフロー処理により金属すず層の鋼板側の一部を鉄-すず合金層に変化させたこと、両面にラミネートしたポリエステル樹脂の種類をポリエチレンテレフタレート/イソフタレート (重量比 88 / 12) と Zn 系アイオノマー樹脂を重量比 85 : 15 でブレンドした樹脂を被覆した以外は実施例 29 と同様にして樹脂被覆鋼板を作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 47)

ポリエステル樹脂の種類をポリエチレンテレフタレート/イソフタレート (重合比 88 / 12) と Zn 系アイオノマー樹脂の重量比が 92 : 8 にした以外は実施例 46 と同様にして樹脂被覆鋼板を作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 4 に示す。

表1.

実施例 比較例	合金層		表面処理		有機被覆材	
	組成	金属量 (g/m ²)	種類	処理厚み (mg/m ²)	種類	厚み (μm)
実施例 1	Sn-Fe	Sn 0.1	γ-APS ¹⁾ 処理	Si量、5	PET/IA(12%) ⁹⁾	20
実施例 2	"	" 0.3	"	"	"	"
実施例 3	"	" 0.5	"	"	"	"
実施例 4	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例 5	"	" 1.0	"	"	"	"
実施例 6	"	" 1.3	"	"	"	"
比較例 1	"	" 0.05	"	"	"	"
比較例 2	"	" 1.5	"	"	"	"
実施例 7	Sn-Fe-Ni	" 0.6	"	"	"	"
実施例 8	Sn-Fe-Zn	" "	"	"	"	"
実施例 9	Fe-Ni	Ni 0.08	"	"	"	"
実施例 10	"	" 0.1	"	"	"	"
実施例 11	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例 12	"	" 1.2	"	"	"	"
実施例 13	"	" 1.5	"	"	"	"
比較例 3	"	" 0.03	"	"	"	"
比較例 4	"	" 1.8	"	"	"	"
実施例 14	Fe-Zn	Zn 0.08	"	"	"	"
実施例 15	"	" 0.1	"	"	"	"
実施例 16	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例 17	"	" 1.2	"	"	"	"
実施例 18	"	" 1.5	"	"	"	"
比較例 5	"	" 0.03	"	"	"	"
比較例 6	"	" 1.8	"	"	"	"
比較例 7	Fe-Co	Co 0.8	"	"	"	"
比較例 8	Fe-Mo	Mo 0.8	"	"	"	"
比較例 9	—	—	"	"	"	"
実施例 19	Sn-Fe	0.6	"	Si量、1	"	"
実施例 20	"	"	"	Si量、3	"	"
実施例 21	"	"	"	Si量、15	"	"
比較例 10	"	"	"	Si量、0.5	"	"
比較例 11	"	"	"	Si量、20	"	"
実施例 22	Sn-Fe	0.6	γ-GPS ²⁾ 処理	Si量、5	"	"
実施例 23	"	"	BTSE ³⁾ →γ-APS 2step 処理	Si量、10	"	"
実施例 24	"	"	BTSPS ⁴⁾ 、γ-APS の混合液処理	"	"	"

表 1 (つづき)

実施例 比較例	合金層		表面処理		有機被覆材	
	組成	金属量 (g/m ²)	種類	処理厚み (mg/m ²)	種類	厚み (μm)
比較例 12	"	"	テトラエトキシシラン処理	Si量、5	"	"
比較例 13	"	"	BTSE ³⁾	"	"	"
比較例 14	"	"	りん酸処理	P量、2.5	"	"
比較例 15	"	"	りん酸すず処理	P量、2.5 Sn量、2.5	"	"
実施例 25	"	0.8	N-β(アミノエチル) γ-APS ⁷⁾ 処理	Si量、7	"	10
実施例 26	"	"	"	"	"	40
比較例 16	"	"	"	"	"	7
比較例 17	"	"	"	"	"	45
実施例 27	"	"	"	"	PET/IA(8%) ⁶⁾	25
実施例 28	"	"	"	"	ホモ PET	"
比較例 18	"	"	"	"	PP	"
比較例 19	"	"	"	"	PE	"
比較例 20	"	"	"	"	エポキシアクリル塗料	10
比較例 21	"	"	"	"	エポキシフェノール塗料	"
比較例 22	"	"	"	"	ビニルオルガノゾル	15

1) γ-APS: シランカップリング剤 γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

2) γ-GPS: シランカップリング剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

3) BTSE: シラン bis-1,2-(トリエトキシシリル)エタン

4) BTSPS: シラン ヒストリメトキシシリルプロピルトetraサルファイト

5) PET/IA(12%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比1.2%)

6) PET/IA(8%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比8%)

7) N-β(アミノエチル)γ-APS: シランカップリング剤 N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

表2

実験	加工密着性			製缶後の 金属露出 (mA)	実缶試験	
	缶胴部	ネック 部	フランジ 部		溶出鉄量 (ppm)	缶内面状態
実施例 1	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 2	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 3	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 4	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 5	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 6	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 1	○	○	△	0.10	2.02	巻締部の一部に腐食
比較例 2	○	△	×	2.50	5.31	ネック部、巻締部に腐食
実施例 7	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 8	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 9	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
実施例 10	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 11	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 12	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 13	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
比較例 3	○	○	△	0.11	2.21	ネック部、巻締部に腐食
比較例 4	○	△	×	2.52	5.95	ネック部、巻締部に腐食
実施例 14	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
実施例 15	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 16	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 17	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 18	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
比較例 5	○	○	△	0.13	3.00	ネック部、巻締部に腐食
比較例 6	○	△	×	2.55	6.02	ネック部、巻締部に腐食
比較例 7	○	△	△	0.56	2.45	ネック部、巻締部一部に腐食、
比較例 8	○	△	△	0.74	3.13	ネック部、巻締部一部に腐食
比較例 9	○	○	△	0.08	0.92	巻締部一部に腐食
実施例 19	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 20	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 21	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 10	○	△	×	3.43	7.23	ネック部、巻締部に腐食
比較例 11	○	△	×	4.77	8.54	ネック部、巻締部に腐食
実施例 22	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 23	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 24	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 12	△	△	×	4.29	8.17	ネック部、巻締部に腐食
比較例 13	△	△	×	4.50	8.31	ネック部、巻締部に腐食
比較例 14	△	×	×	6.12	11.2	缶内面全体に腐食
比較例 15	△	×	×	5.99	10.5	缶内面全体に腐食
実施例 25	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 26	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 16	○	○	○	0.32	1.20	フィルム下の一部腐食
比較例 17	○	△	△	1.56	2.77	ネック部、巻締部に腐食
実施例 27	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 28	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 18	○	○	△	0.49	1.82	巻締部に腐食
比較例 19	○	○	△	0.53	2.12	巻締部に腐食
比較例 20	○	△	△	15.4	29.3	缶内面全体に腐食
比較例 21	○	△	△	12.6	25.7	缶内面全体に腐食
比較例 22	○	△	△	8.24	20.2	缶内面全体に腐食

表 3

実施例 比較例	すずめつき		表 面 処 理		有機被覆材	
	すず量 (g/m ²)	シリコン の有無	種 類	処理厚み (mg/m ²)	種 類	厚み (μm)
実施例 29	0.5	無	γ-APS ¹⁾ 処理	Si量、5	PET/A(12%) ⁵⁾	20
実施例 30	1.0	有	"	"	"	"
実施例 31	2.5	"	"	"	"	"
実施例 32	5.0	"	"	"	"	"
実施例 33	12.0	"	"	"	"	"
実施例 34	2.5	無	"	"	"	"
比較例 23	0.3	"	"	"	"	"
実施例 35	2.5	有	"	Si量、1	"	"
実施例 36	"	"	"	Si量、3	"	"
実施例 37	"	"	"	Si量、15	"	"
比較例 24	"	"	"	Si量、0.5	"	"
比較例 25	"	"	"	Si量、20	"	"
実施例 38	"	"	γ-GPS ²⁾ 処理	Si量、5	"	"
実施例 39	"	"	BTSE ³⁾ →γ-APS 2step処理	Si量、10	"	"
実施例 40	"	"	BTSPS ⁴⁾ 、γ-APS の混合液処理	Si量、10	"	"

表 3 (つづき)

実施例 比較例	すずめっき		表 種	面 類	処 理	有機被覆材	
	すず量 (g/m^2)	リフロー の有無				種	厚み (μm)
比較例 26	2.5	有	テトラエトキシラン処理		Si 量、5	PET/IA (12%) ⁵⁾	20
比較例 27	"	"	B T S E ³⁾		"	"	"
比較例 28	"	"	りん酸処理		P 量、2.5	"	"
比較例 29	"	"	りん酸すず処理		P 量、2.5 S n 量、2.5	"	"
実施例 41	"	"	N- β (7ミ/イフル) ⁸⁾ γ -APS 処理		Si 量、7	"	10
実施例 42	"	"	"		"	"	40
比較例 30	"	"	"		"	"	7
比較例 31	"	"	"		"	"	45
実施例 43	"	"	"		"	PET/IA (8%) ⁶⁾	25
実施例 44	"	"	"		"	ホモ P E T ⁷⁾	"
実施例 45	"	"	"		"	二軸延伸ホモ PET	"
比較例 32	"	"	"		"	ホトリフ [®] ロビ [®] レンフィルム	"
比較例 33	"	"	"		"	ホトリエチレンフィルム	"
比較例 34	"	"	"		"	エホ [®] キシアクリル塗料	10
比較例 35	"	"	"		"	エホ [®] キシフエノール塗料	"
比較例 36	"	"	"		"	ビニルカルカ [®] ノゾ [®] ル	15
実施例 46	"	"	γ -APS 処理		Si 量、5	PET/IA (12%) 85 % +7イオ [®] /7-15 %	20
実施例 47	"	"	"		"	PET/IA (12%) 92 % +7イオ [®] /7-8 %	20

- 1) γ -APS: シランカップリング剤 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
- 2) γ -GPS: シランカップリング剤 γ -グリシトキシプロピルトリメトキシシラン
- 3) BTSE: シラン bis-1,2-(トリエトキシシリル)エタン
- 4) BTSPS: シラン ヒストリメトキシシリルプロピルトetraサルファイト
- 5) PET/IA(12%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比12%)
- 6) PET/IA(8%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比8%)
- 7) ホモPET: ホモポリエチレンテレフタレート
- 8) N- β (アミノエチル) γ -APS: シランカップリング剤
N- β (アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン

表 4

実 験	加工密着性			製缶後の 金属露出 (mA)	実 缶 試 験	
	缶胴部	ネック 部	フランジ 部		溶出鉄量 (ppm)	缶内面状態
実施例 29	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 30	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 31	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 32	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 33	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 34	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 23	○	○	△	0.10	0.70	巻締部の一部に腐食
実施例 35	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 36	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 37	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 24	○	△	×	3.56	5.65	ネックイン部、巻締部一部に腐食
比較例 25	○	△	×	4.74	6.48	ネックイン部、巻締部一部に腐食
実施例 38	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 39	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 40	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 26	△	△	×	5.43	6.82	ネックイン部、巻締部に腐食
比較例 27	△	△	×	5.77	6.98	ネックイン部、巻締部に腐食
比較例 28	△	×	×	6.29	8.17	ネックイン部、巻締部に腐食
比較例 29	△	×	×	6.50	8.39	ネックイン部、巻締部に腐食
実施例 41	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 42	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 30	○	○	○	0.32	1.12	フィルム下の一部腐食
比較例 31	○	△	△	2.16	1.67	ネックイン部、巻締部に腐食
実施例 43	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 44	○	○	○	0.01	0.00	巻締部の一部に僅かな変色
実施例 45	○	○	○	0.02	0.01	巻締部の一部に僅かな変色
比較例 32	○	○	△	0.58	1.12	巻締部に腐食
比較例 33	○	○	△	0.63	2.18	巻締部に腐食
比較例 34	○	△	△	17.4	25.2	缶内面全体に腐食
比較例 35	○	△	△	14.2	21.7	缶内面全体に腐食
比較例 36	○	△	△	9.82	17.2	缶内面全体に腐食
実施例 46	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 47	○	○	○	0.00	0.00	異常なし

以上の実施例及び比較例の結果から以下のことが分かる。

実施例 1 ～ 18、比較例 1 ～ 9 は鋼板上に設けた合金層の組成と成分量を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、鋼板上にすず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも 1 種類の金属と鉄を含む合金層を設けた樹脂被覆鋼板からなる缶はそれ以外の合金層を設けた樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性が優れており、特にすず量を 0.05 g/m^2 より多く 1.5 g/m^2 未満の量で含む合金層、鉄－すず－ニッケル合金層、鉄－すず－亜鉛合金層及びニッケルを 0.03 g/m^2 より多く 1.8 g/m^2 未満の量で含む鉄－ニッケル合金層、及び亜鉛を 0.03 g/m^2 より多く 1.8 g/m^2 未満の量で含む鉄－亜鉛合金層を設けた場合に優れた耐食性、加工密着性を示すことが分る。

実施例 19 ～ 21、比較例 10、11 は、シランカップリング剤の処理皮膜の厚みを変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、皮膜厚として皮膜中の Si 量が $0.8 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ にある樹脂被覆鋼板からなる缶は、耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 22 ～ 24、比較例 12 ～ 15 は、表面処理剤の種類を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化深絞り缶について試験をしたものであり、アミノ基、エポキシ

基等の反応基と加水分解性アルコキシ基を含むオルガノシランカップリング剤処理材を使用した樹脂被覆鋼板からなる缶は、それらを含まないシランによる処理材やりん酸処理材、りん酸すず処理材を使用した樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 25、26、比較例 16、17 は、共重合ポリエステルフィルムの厚みを変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化深絞り缶について試験をしたものであり、ポリエステルフィルムの厚みが $8 \sim 42 \mu\text{m}$ の樹脂被覆鋼板からなる缶は、その厚み範囲外のポリエステルフィルム樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 27、28 と比較例 18 ～ 22 は、有機被覆材の種類を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、有機被覆材の種類がポリエステルである樹脂被覆鋼板からなる缶は、他の種類のフィルムや塗料を用いた樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 29 ～ 34、比較例 23 は鋼板上に設けたすずめっき量を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化深絞り缶について試験をしたものであり、鋼板上のすずめっき量は 0.5 g/m^2 以上である樹脂被覆鋼板からなる缶は優れた耐食性、加工密着性を示すことが分る。

実施例 29 ~ 34 は、すずめっき後のリフローを行わない場合とリフロー処理により鋼板側の一部をすず-鉄合金層に変化させた場合の比較実験でもあるが、片面当りのすずめっき量が 0.5 g/m^2 以上であれば、樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶は、耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 35 ~ 37、比較例 24, 25 はシランカップリング剤の処理皮膜厚みを変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、皮膜厚として皮膜中の Si 量が $0.8 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ にある樹脂被覆鋼板からなる缶は、その範囲外にある皮膜厚の樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 38 ~ 40、比較例 26 ~ 29 は、表面処理剤の種類を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、アミノ基、エポキシ基等の反応基と加水分解性アルコキシ基を含むオルガノシランカップリング剤処理材を使用した樹脂被覆鋼板からなる缶は、それらを含まないシランによる処理材やりん酸処理材、りん酸すず処理材を使用した樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 41 ~ 43、比較例 30, 31 は、共重合ポリエステルフィルムの厚みを変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をし

たものであり、ポリエステルフィルムの厚みが $8 \sim 42 \mu\text{m}$ の樹脂被覆鋼板からなる缶は、その厚み範囲外のポリエステルフィルムの樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

実施例 43 ~ 47 と比較例 32 ~ 36 は、有機被覆材の種類を変えた樹脂被覆鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、有機被覆材の種類がポリエステルである樹脂被覆鋼板からなる缶は、他の種類の樹脂被覆や塗料を用いた樹脂被覆鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分かる。また、ポリエステルの種類として無配向のポリエチレンテレフタレート系共重合樹脂被覆が優れ、その中でも無配向のポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂被覆が最も優れていることが分かる。更には、無延伸のポリエチレンテレフタレート系共重合樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドした樹脂被覆が優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の樹脂被覆鋼板は、クロムフリーの樹脂被覆鋼板であって、下記式 (1) で表わされる比、及び下記式 (2) で表わされる平均板厚減少率が

$$\text{缶高さ (H)} / \text{缶径 (D)} \geq 1 \cdots (1)$$

$$\{ (\text{元板厚 (t}_0\text{)} - \text{缶胴板厚 (t)}) / \text{元板厚 (t}_0\text{)} \}$$

$$\times 100 \geq 20\% \dots (2)$$

となるような過酷な加工、例えば薄肉化絞りしごき加工、薄肉化深絞り加工、ストレッチアイアニング加工等の厳しい加工により薄肉化された場合や、フランジ加工やネックイン加工などの厳しい加工が施された部分においても、鋼板基材と有機樹脂被膜の加工密着性に優れていると共に、加工性、耐食性に優れた缶を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼板の少なくとも一方の表面に、鋼板側から順に、
(i-1) ずず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも
1 種の金属と鉄との合金層又は (i-2) ずず量が 0.5 g/m^2 以上のずずめっき層、(ii) シランカップリン
グ剤処理層、(iii) 熱可塑性ポリエステル樹脂層を設
けて成ることを特徴とする樹脂被覆鋼板。
2. 前記合金層が、ずず含有合金の場合ずず含有量が
 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲
であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッ
ケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲である請求項 1 記載の樹脂被覆鋼板。
3. 前記ずずめっき層の鋼板側の一部がずず-鉄合金
層である請求項 1 記載の樹脂被覆鋼板。
4. 前記シランカップリング剤処理層の Si 量が $0.8 \sim 18 \text{ mg/m}^2$ である請求項 1 記載の樹脂被覆鋼板。
5. 前記シランカップリング剤処理層が、アミノ基含
有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリ
ング剤溶液を用いて処理生成した層である請求項 1 に記
載の樹脂被覆鋼板。
6. 前記シランカップリング剤処理層が、アミノ基及
び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機
置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランから

成る混合溶液で処理生成した層である請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

7. 前記シランカップリング剤処理層が、有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液で処理した層である請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

8. 前記熱可塑性ポリエステル層の厚みが $8 \sim 42 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

9. 前記熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂から成る請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

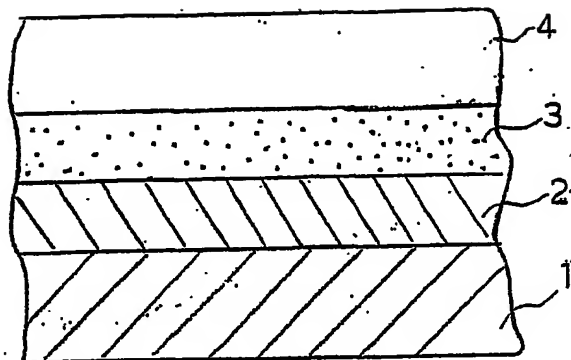
10. 前記熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂層から成る請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

11. 前記熱可塑性ポリエステル層にアイオノマー樹脂が含有されている請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板。

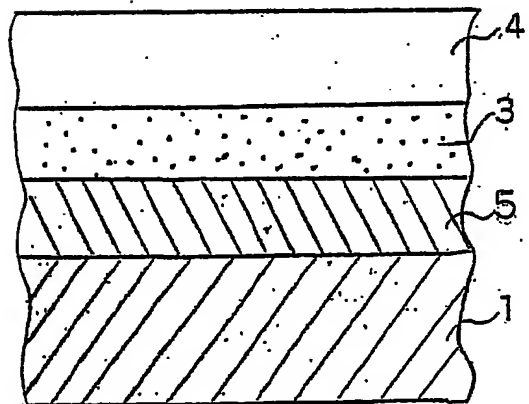
12. 請求項 1 に記載の樹脂被覆鋼板をプレス成形して成ることを特徴とする缶。

1 / 2

第 1 図

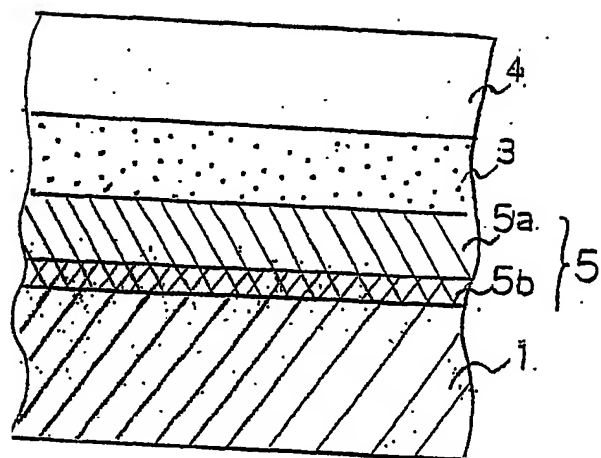


第 2 図



2 / 2

第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08, B65D1/00, C23C22/00, C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/00-15/20, B65D1/00, C23C22/00-22/86,
C23C28/00-28/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-113809 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), Claims (Family: none)	1-12
E, X	JP 2003-3281 A (Kawasaki Steel Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0033] to [0035] (Family: none)	1-12
Y	JP 05-4302 A (Kobe Steel, Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2003 (06.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-302898 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-12
Y	JP 60-208480 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 21 October, 1985 (21.10.85), Claims; page 2, upper left column, line 12 to lower left column line 7 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B15/08 B65D1/00 C23C22/00 C23C28/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B15/00-15/20 B65D1/00 C23C22/00-22/86
C23C28/00-28/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-113809 A (東洋鋼板株式会社) 2002.04.16 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12
EX	JP 2003-3281 A (川崎製鉄株式会社) 2003.01.08 【特許請求の範囲】 【0033】 ~ 【0035】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 05-4302 A (株式会社神戸製鋼所) 1993.01.14 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

4S

9446

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-302898 A (東洋鋼板株式会社) 1999. 1 1. 02 【特許請求の範囲】 【0014】 (ファミリーなし)	1-12
Y	J P 60-208480 A (住友金属工業株式会社) 198 5. 10. 21 特許請求の範囲 第2頁左上欄第12行~左下 欄第7行 (ファミリーなし)	1-12